

南通市开发区化工企业水环境污染源指纹图谱的构建与应用

刘琳娟,吴鹏,李丽,陈秀梅,钟钦,黄俭,周宇翔
(南通市环境监测中心站,江苏 南通 226006)

摘要:以南通市开发区化工集中区为应用实施地,不同化工厂不同时间的污染物为研究对象,在 GC-MS 分析的基础上,联合 GIS 系统,建立指纹图谱数据库,探索以指纹图谱-GIS 联用技术来锁定污染源的方法。结果表明,通过 GC-MS 初步分析和指纹特征峰的匹配,可快速缩小污染排查范围,为环境监督或污染事故的排查提供一定的技术支持。
关键词:化工区;指纹图谱;气质分析;地理信息系统;污染源
中图分类号:X832 **文献标志码:**B **文章编号:**1674-6732(2017)04-0014-04

Construction and Application of Water Environmental Pollution Fingerprint of Chemical Enterprise in Nantong Development Zone

LIU Lin-juan, WU Peng, LI Li, CHEN Xiu-mei, ZHONG Qin, HUANG Jian, ZHOU Yu-xiang
(Nantong Environmental Monitoring Central Station, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Based on GC-MS and GIS technology, the fingerprint of chemical enterprise has been constructed in order to lock the pollution sources. This project took Nantong development zone as the implementation site, and the pollutants at different time in different chemical plants as the research object. The results showed that quick surveys could obtain by using primary GC-MS analysis combined with characteristic peaks of fingerprint. This technology will provide technical support to environmental supervision and pollution accident survey.
Key words: Chemical industry area; Fingerprint; GC-MS; Geographic Information System; Pollution source

指纹图谱是将研究对象经过适当处理后,采用一定的分析手段,得到的能够表示其化学特征的共有峰的色谱图或者光谱图等。形象地讲,污染源的指纹图谱就是其的身份证,其主要化学信息都能体现在指纹图谱上,具有模糊性和整体性特点。由于它具有指纹特征,可以对图谱进行整体分析,适合宏观判断复杂化学物质组成的稳定性,已经在中药制剂、石油勘探、食品评价等许多领域中得到广泛应用,但在环境污染防治方面鲜有报道。

指纹图谱技术涉及众多方法,包括薄层扫描法(TLCS)、高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)等色谱法以及紫外光谱法(UV)、红外光谱法(IR)、质谱法(MS)、核磁共振法(NMR)和X射线衍射法等。其中色谱法为主流方法,尤其是HPLC、TLCS和GC已成为公认的3种常规分析手段。

由于化工区的污染物大都是挥发性物质,且吹扫既快又通用,因此吹扫-GC-MS成为构建指纹

图谱的首选方法。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

甲醇(CH₃OH):农残级。内标贮备液(对溴氟苯): $\rho=2.0\text{ g/L}$,溶剂为甲醇,购于百灵威试剂。内标使用液(对溴氟苯):移取1.00 mL内标贮备液至10 mL容量瓶中,用甲醇定容至标线,混匀, $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

1.2 仪器和设备

吹扫捕集仪:OI公司4660型吹扫捕集仪器,带4552型自动进样装置。气相色谱质谱联用仪:

收稿日期:2017-02-06;修订日期:2017-02-15
基金项目:南通市科技局社会事业科技创新与示范计划基金资助项目(HS2014030)

作者简介:刘琳娟(1979—),女,高级工程师,本科,主要从事环境监测仪器分析工作。

Agilent 公司 6890 N/5975 型气相色谱质谱联用仪,带 EI 源。

1.3 试验方法

1.3.1 研究对象

在调研有关文献[1-2]及了解南通市开发区的基础上,详尽地收集特征性、稳定性和重复性好的图谱。这就要求研究对象类型有代表性,数量较多,采样频次足够,因此选取南通市开发区化工集中区 37 家企业,涉及农药、化工、新材料等,每家收集 2015—2016 年各 2 个月的工艺排水共 6 组。

1.3.2 图谱建立

1.3.2.1 样品制备

移取 40 mL 水样至 40 mL 吹扫瓶中,将水样充满吹扫瓶,放置于 4552 自动进样装置中上机分析。

1.3.2.2 GC-MS 条件

载气:高纯氦气;色谱柱:HP-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm);柱前压:49.64 kPa;分流出口流速:10 mL/min;柱温:40℃ 停留 1.8 min;以 10℃/min 上升至 120℃,停留 6 min;以 15℃/min 上升至 240℃,停留 6 min;进样口温度:200℃;质谱接口温度:250℃;扫描范围:35~260(*m/z*)。

1.3.2.3 吹扫捕集条件

吹扫流量:40 mL/min;吹扫温度:40℃;吹扫时间:11 min;解析温度:175℃;解析时间:4 min;烘烤温度:200℃;烘烤时间:8 min;进样体积:20 mL;内标加入量:1 μL。

2 结果与讨论

2.1 指纹图谱的建立与分析

2.1.1 指纹图谱建立的意义

随着工业化、城市化进程推进,我国已进入环境污染事件高发期,尤其是沿江化工带的建设,紧邻重点流域和饮用水源,对区域环境造成重大威胁。

为避免化工污染对环境造成的重大影响,针对其可能发生的爆炸、泄漏及高强度排放事件,如能快速、科学、准确地锁定污染源,将对污染事件的应急处理和监察管理有重要的指导意义。

如污染物为多组分的复杂体系,现行的理化鉴别和含量测定等方法都不足以解决这一问题。因此建立指纹图谱,在获得的数据基础上,可较为全面地反映复杂污染物所含化学成分的种类与数量,结合 ArcGIS 技术,对污染源进行整体描述、评价和筛查,有助于形象、快速、准确地缩小污染排查范围。

2.1.2 指纹图谱建立方法的稳定性

样品经吹扫捕集后,得到 37 家企业工艺排水的 GC-MS 总离子流色谱图。为考察方法的稳定性,验证色谱保留时间的一致性,在每个样品中都加入内标物质对溴氟苯,对信噪比>5 的色谱峰进行记录。表 1 为某企业废水连续进样 6 次后,内标物质对应的保留时间。

表 1 中各峰保留时间的 RSD 都在 5% 范围内,表明方法足够稳定。因此以色谱峰保留时间及其对应的响应特征离子作为同一点位色谱图的指纹特征。

2.1.3 指纹图谱建立方法的代表性

对某企业不同时间采集样品的特征峰对应的离子流考察其重现性^[3-4]和代表性^[5],见表 2 及图 1。

由表 2 及图 1 可见,同一点位不同时间采集的色谱图,因生产企业工况的波动,其指纹特征稍有

表 1 某水样进样 6 次内标物对应的保留时间^① min

t-1	t-2	t-3	t-4	t-5	t-6	RSD/%	标准 RT	绝对误差
14.33	14.10	14.45	14.38	14.52	14.24	1.1	14.40	0.06

① 标准 RT 是在纯水中加入内标物进样 6 次后的平均保留时间;内标物质质量数为 95。

表 2 某一企业不同时间采集样品的特征峰对应的离子流

采样时间	保留时间						
	6.32 min	6.43 min	6.56 min	9.63 min	10.43 min	16.87 min	14.33 min(对溴氟苯)
2015-09-04	45,75	61,96			83,98	127,170	95
2015-12-04	45,75	61,96	76			127,170	95
2016-02-26	45,75	61,96	76		83,98	127,170	95
2016-05-12	45,75	61,96	76	79,94		127,170	95
2016-08-15	45,75	61,96	76			127,170	95
2016-10-14	45,75	61,96		79,94	83,98	127,170	95

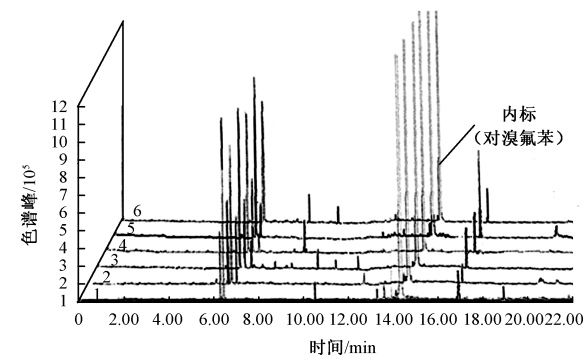


图 1 某一企业不同时间采集样品 GC-MS 图谱对比

变化。其中保留时间 6.32, 6.43, 16.87 min 的色谱峰在 6 次检测时均有检出, 检出率 100%, 且特征离子一致; 保留时间 6.56, 9.63, 10.43 min 的色谱峰因其响应强度较低, 在 6 次检测时检出率分别为 67%, 33%, 50%。因此, 在指纹特征确定时以 100% 检出率的色谱峰作为确定指纹峰, 检出率 > 20% 的作为参考指纹峰。

2.2 指纹图谱与 ArcGIS 系统的结合

地理信息系统 (Geographic Information System, 简称 GIS) 是一项以计算机为基础的新兴技术, 在计算机软硬件支持下, 它可对空间数据按地理坐标或空间位置进行处理和综合分析, 迅速获取满足应用需要的信息, 并能以地图、图形或数据的形式显示处理结果。

ArcGIS 是一个全面系统, 用户可用其来收集、组织、管理、分析、交流和发布地理信息, 作为世界领先的 GIS 构建和应用平台, ArcGIS 可供全世界的人们将地理知识应用到政府、企业、科技、教育和媒体领域。

采用国家基础地理信息中心提供的天地图全球影像地图作为底图, 用经纬度进行投影, 坐标系为 CGCS 2000, 在 ArcGIS 上显示。将指纹图谱与 ArcGIS 系统结合^[6-9], 将南通市区沿江 37 家典型化工厂的经纬度、质量数、保留时间等信息导入 ArcGIS 应用软件, 建立数据库; 根据 GPS 将厂区位置标注于附近流域图上, 且各化工厂详细信息在地图上显示。

2.3 指纹图谱应用实例

某一水域受污染, 污染物未知, 经纬度已知。为了寻找附近可能的污染源^[10], 采用以下步骤: (1) 运用最通用、快捷的吹扫模式, 应用 GC-MS 获得未知污染物水样的总离子流图 (图 2); (2) 提

取信噪比 > 5 的色谱峰, 记录质量数和保留时间 (表 3); (3) 应用 ArcGIS 程序, 以质量数和保留时间查询出匹配的厂区 (图 3); (4) 结合图 3 中的流域位置及表 3 中的 6 个色谱峰与 A、B、C、D 各厂的指纹图谱匹配个数的比例高低, 来进一步缩小排查范围 (表 4)。

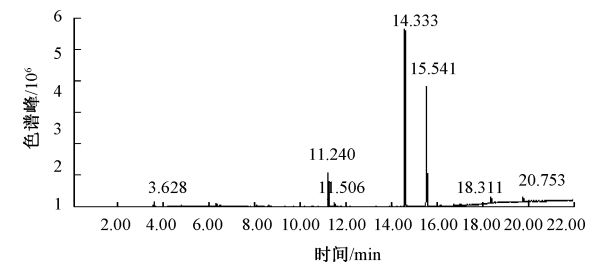


图 2 未知水样经 GC-MS 分析后的总离子流图

表 3 未知水样总离子流图中色谱峰对应的质量数和保留时间							
质量数	45	79,94	91	95,174	79,126	81,95	82,123
保留时间/min	3.628	11.240	11.506	14.333	15.421	18.311	20.753

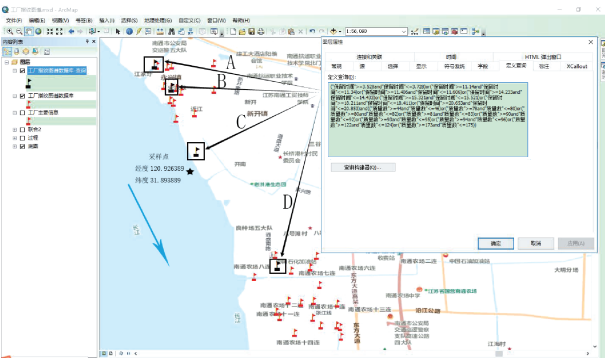


图 3 通过未知数水样的质量数和保留时间查询出的匹配厂区图

表 4 未知水样判别过程 ^①			
厂区	相对污染点的位置	匹配比例	可能性大小
A	上游	4/6	★★★★
B	上游	2/6	★★
C	上游	5/6	★★★★★
D	下游	1/6	☆

① ★为有可能性; ☆为无可能性。

由表 4 所示, 位于采样点下游的 D 厂区先排除, 上游的 A、B、C 3 个厂区的图谱库中, 与未知水 (下转第 21 页)

该企业主要使用四氟甲烷和六氟化硫,因此未能检测到三氟甲烷和六氟乙烷。检测结果表明,现有处理装置对于四氟甲烷和六氟化硫的处理能力有限,处理装置排放口仍有相当量的四氟甲烷和六氟化硫排出。

3 结语

建立了一种高效分离和同时测定三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫 4 种含氟温室气体的气相色谱质谱法,该法采用直接进样方式,具有快速、简便的优点。详细探讨了样品保存容器和保存时间对样品浓度衰减的影响,并初步分析了导致样品浓度衰减的可能原因。通过实际样品测试验证了本文方法可应用于固定污染源排气中含氟温室气体的测定,质谱检测器的使用提高了实际样品的抗干扰能力。

[参考文献]

[1] 孙艳,吴昕贤,徐恒省,等. 苏州市不同土地利用方式对碳

排放影响的初步分析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 54-57.

[2] 解淑艳,王胜杰,王瑞斌. 1994—2010 年东亚地区 CO₂ 浓度变化特征及成因分析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(2): 35-39.

[3] 嘉小芳,张晓春,赵亚南,等. 我国与周边国家和地区的 CO₂ 本底浓度对比分析[J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(2): 120-127.

[4] 宋新魁,关世忠. 气相色谱法测定空气中的六氟化硫[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(3): 331-332.

[5] 路家兵,谢欣. 建立纯氦气中六氟乙烷含量的分析方法[J]. 深冷技术, 2004(5): 14-15.

[6] 韦桂欢,张洪彬,原霞. 色谱-质谱联用法测定三氟化氮中痕量六氟化硫[J]. 质谱学报, 2003(2): 359-362.

[7] 叶伟红,景立新,万婷婷,等. 气质联用法测固定污染源中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫[J]. 中国环境监测, 2015, 31(2): 118-120.

[8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(上接第 16 页)

样总离子流图能匹配得上的质量数和保留时间分别有 4 个、2 个和 5 个。因此缩小排查范围,按照可能性大小,有侧重点地确定厂区 C、A、B 以备后续跟踪采样,继续比对。

3 结论

(1) 采用吹扫捕集-GC-MS 技术,收集化工区不同企业样品进行图谱分析,按照峰形响应及重现性,定义“确定指纹峰”和“参考指纹峰”,以质量数和保留时间表征,建立指纹图谱库;

(2) 基于 ArcGIS,将表征因子关联 GPS,显示于长江流域图上,实现搜索查询功能。可以有效地筛查到质量数和保留时间相对匹配的厂区,缩小排查范围;

(3) 研究的意义在于通过 GC-MS 初步分析和指纹特征峰的匹配,快速缩小污染排查范围,为环境监督或污染事故的排查提供一定的技术支持。但是由于各厂的工艺排水是一个动态变化的过程,所以前期搜集的数据量越大,图谱库建立得越丰满,对于后期应用的客观性和准确性就越高。故指纹图谱需要不断地更新、完善。

[参考文献]

[1] 孙磊,乔善义,赵毅民. 中药指纹图谱应用研究进展[J]. 国际药学研究杂志, 2009(3): 36-39, 45.

[2] 洪筱坤,王智华. 中药数字化色谱指纹谱[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.

[3] 徐盛,张庆华,吴文忠,等. 化学指纹图谱的相似性评价及测试方法[J]. 科学通报, 2000, 45(6): 578.

[4] 程翼羽,陈闽军,吴永江,等. 化学指纹图谱的相似性测度及其评价方法[J]. 化学学报, 2006, 20(11): 2017-2021.

[5] 王德高,杨萌,贾宏亮,等. 原油及油制品中多环芳烃化学指纹的分布规律研究[J]. 环境污染与防治, 2008(11): 62-65.

[6] 霍莉,王少平,郑丽波. 基于 ArcGIS Engine 的污染源数据库系统开发与应用[J]. 长江流域资源与环境, 2007(5): 667-672.

[7] 段坤. GIS 技术在环境保护中的应用及其在 Web 中的实现[J]. 云南环境科学, 2006(S1): 3-35.

[8] 姜晟,李旭文,张咏,等. 河流水系编码规则的研究与应用[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(1): 25-29.

[9] 王旭东,徐素宁,武强,等. 基于 ArcGIS 的天津市地下水环境质量评价系统[J]. 南水北调与水利科技, 2003(6): 19-22.

[10] 何丽,朱建雯,吕爱华. 基于 GIS 的乌鲁木齐市 NO₂ 时空分布特征[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(3): 47-49.

栏目编辑 周立平